



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1007889A3

NUMERO DE DEPOT : 09301470

Classif. Internat. : C07C

Date de délivrance le : 14 Novembre 1995

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Décembre 1993 à 11H15 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY, Société Anonyme
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : ANTHOINE Paul, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : COMPOSITIONS STABILISEES COMPRENANT DU 1,1-DICHLORO-1-FLUOROETHANE ET UTILISATION DE CELLES-CI COMME AGENTS GONFLANTS DANS DES PREMELANGES DESTINES A LA PREPARATION DE MOUSSES DE POLYURETHANE.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 14 Novembre 1995
PAR DELEGATION SPECIALE :

G. DE CUYPERE
Secrétaire d'administration

Compositions stabilisées comprenant du
1,1-dichloro-1-fluoroéthane et utilisation de celles-ci
comme agents gonflants dans des prémélanges destinés à la
préparation de mousses de polyuréthane

La présente invention concerne des compositions stabilisées comprenant du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b).

Les hydrocarbures chlorofluorés entièrement
5 halogénés (CFC) suspectés d'avoir un effet néfaste sur la couche d'ozone peuvent être substitués dans bon nombre d'applications (telles que par exemple l'utilisation comme agent gonflant pour la préparation de mousses, comme solvant, comme fluide caloporteur ou comme gaz
10 propulseur) par des hydrocarbures fluorés comprenant au moins un atome d'hydrogène, encore appelés hydrofluoroalcanes (HFA). Le 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b) est un exemple d'hydrofluoroalcane qui s'avère être un substitut intéressant de certains CFC, notamment comme
15 agent gonflant de mousses polymériques et comme solvant.

Il est généralement reconnu que les hydrofluoroalcanes doivent être stabilisés pour éviter tout risque de dégradation en cours de stockage ou d'utilisation. La demande de brevet EP-A-0538085 décrit un procédé de
20 stabilisation du HFA-141b au moyen d'un hydrocarbure éthylénique tel que notamment le styrène, l'alpha-méthylstyrène et l'amylène. La demande de brevet européen EP-A-0559264 (SOLVAY) décrit un procédé de stabilisation d'un hydrofluoroalcane à l'encontre de la dégradation
25 selon lequel on ajoute au dit hydrofluoroalcane de 0,001 à moins de 0,1 % en poids d'un alcool.

Par ailleurs, les HFA peuvent aussi se dégrader dans certaines conditions d'utilisation. Il est par exemple de pratique courante, dans le domaine des mousses de poly-
30 uréthane, de préparer des prémélanges de certains

composants utilisés ultérieurement pour préparer la mousse. De tels prémélanges comprennent habituellement des quantités appropriées de polyol, d'agent gonflant, de catalyseur, de surfactant et d'agent retardateur de
5 flamme. Les mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate peuvent alors être préparées en faisant réagir un polyisocyanate avec une quantité appropriée d'un tel prémélange. On a toutefois constaté que, dans les prémélanges contenant des polyols, l'hydrofluoroalcane
10 utilisé comme agent gonflant avait tendance à être dégradé en divers produits de dégradation gênants. Ces produits de dégradation peuvent influencer négativement la réactivité du polyol avec le polyisocyanate. Compte tenu du fait que les durées de stockage des prémélanges
15 peuvent être de l'ordre de plusieurs mois, la réactivité des prémélanges contenant les polyols avec le polyisocyanate va décroître au cours du temps, ce qui est, d'un point de vue industrielle, intolérable.

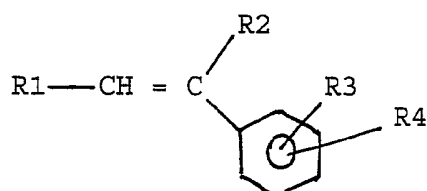
Pour remédier à l'instabilité des hydrofluoroalcanes en présence de composés comprenant des groupements
20 hydroxyle, on propose, dans la demande de brevet japonais JP 01/50829, de les stabiliser à l'aide de dérivés styréniques. Dans la demande de brevet européen EP-A-0539719, on stabilise du HFA-141b au moyen de l'alpha-méthyl-
25 styrène et/ou de nitrométhane. Le nitrométhane est préféré et seul est exemplifié un mélange de nitrométhane et d'alpha-méthylstyrène pour stabiliser un prémélange de HFA-141b et d'un polyol. D'autre part, dans la
publication Journal of Cellular Plastics, volume 25,
30 1989, R.M.CROOKER et al., pages 609 à 617, on enseigne que l'addition de l'alpha-méthylstyrène comme stabilisant du HFA-141b n'influence pas sa stabilité dans des prémélanges contenant des polyols.

On a toutefois observé que, même additionné d'alpha-méthylstyrène, le HFA-141b subit encore une dégradation
35 notable au cours du stockage, notamment lorsqu'il est

incorporé à des prémélanges contenant des polyols.

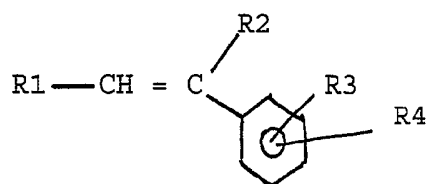
L'invention vise à améliorer davantage la stabilité du HFA-141b au stockage, en particulier lorsqu'il est incorporé à un prémélange contenant un polyol, destiné à la fabrication de mousses de polyuréthane.

L'invention concerne dès lors des compositions comprenant du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et un dérivé styrénique répondant à la formule générale



où R1, R2, R3, R4 représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone, caractérisées en ce qu'elles comprennent un co-stabilisant choisi parmi les alcools contenant moins que 3 fonctions hydroxyle et les alcènes non fonctionnalisés.

Les dérivés styréniques selon l'invention répondent à la formule générale



dans laquelle R1, R2, R3, R4 représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone. Des dérivés styréniques préférés sont ceux dans lesquels R1, R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène. L'alpha-méthylstyrène est particulièrement préféré.

Les alcools contenant moins que 3 fonctions hydroxyle utilisables dans les compositions selon l'invention peuvent comprendre des alcools aliphatiques. Lorsque le co-stabilisant comprend un alcool aliphatique celui-ci est avantageusement un alcool inférieur contenant de 1 à 3 atomes de carbone. Des exemples

d'alcools utilisables selon l'invention comprennent notamment le méthanol, l'éthanol, le 1-propanol, le 2-propanol et l'éthylèneglycol. L'alcool préféré est le méthanol.

5 Parmi les alcènes non fonctionnalisés utilisables dans les compositions selon l'invention, les alcènes acycliques contenant au moins 4 atomes de carbone sont préférés. D'une manière avantageuse, les alcènes ne comportent pas plus que 20 atomes de carbone. Des alcènes
10 acycliques spécialement avantageux sont notamment des alcènes ramifiés. Parmi les alcènes ramifiés le 2-méthyl-2-butène, le 2-méthyl-1-butène, le 3-méthyl-1-butène et leurs mélanges sont préférés. De très bons résultats ont été obtenus avec le 2-méthyl-2-butène industriel,
15 habituellement dénommé amylène, lequel peut contenir un peu de 2-méthyl-1-butène.

 Dans les compositions selon l'invention, le co-stabilisant peut être constitué exclusivement d'au moins un alcool ou d'au moins un alcène tels que définis
20 plus haut.

 Selon une variante avantageuse de l'invention, le co-stabilisant comprend au moins un alcool et au moins un alcène tels que définis plus haut.

 Dans les compositions selon l'invention, la quantité
25 de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane est généralement supérieure à 85 % en poids, de préférence supérieure à 95 % en poids. Particulièrement préférées sont les compositions qui contiennent au moins 99 % en poids de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

30 Dans les compositions selon l'invention, la quantité du dérivé styrénique est, en général, d'au moins 0,001 % en poids par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane. De préférence, la quantité du dérivé styrénique est d'au moins 0,01 %. En général, la quantité du dérivé
35 styrénique ne dépasse pas 10 % en poids par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane. De préférence, la

quantité du dérivé styrénique ne dépasse pas 1 %.

Les compositions selon l'invention, comprennent généralement le co-stabilisant en une quantité au moins égale à 0,0001 % en poids par rapport au poids du
5 1,1-dichloro-1-fluoroéthane. De préférence, elles comprennent le co-stabilisant en une quantité pondérale au moins égale à 0,001 %. En général, la quantité de co-stabilisant ne dépasse pas 10 % en poids par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane. De préférence,
10 la quantité pondérale en co-stabilisant ne dépasse pas 1 % par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

Dans le cas particulier où le co-stabilisant comprend un alcool tel que défini plus haut, l'alcool est avantageusement en une quantité pondérale qui n'excède
15 pas 0,1 % du poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

Les compositions selon l'invention peuvent être constituées essentiellement du 1,1-dichloro-1-fluoro-éthane, du dérivé styrénique et du co-stabilisant. En variante, elles peuvent contenir des additifs supplémen-
20 taires dont le choix et les teneurs vont dépendre de l'utilisation à laquelle les compositions sont destinées.

Les compositions selon l'invention peuvent être mises en oeuvre comme agent de nettoyage, par exemple comme solvant de dégraissage de pièces métalliques. Elles
25 peuvent également être utilisées comme fluide caloporteur dans les appareils de réfrigération ou comme gaz propulseur pour produits aérosols. Les compositions selon l'invention peuvent avantageusement être mises en oeuvre comme agent gonflant pour la préparation de mousses
30 polymériques, en particulier de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate.

L'invention concerne dès lors également l'utili-
sation des compositions selon l'invention comme agent gonflant pour la préparation de mousses polymériques, en
35 particulier de mousses de polyuréthane ou de polyiso-
cyanurate.

L'invention concerne également des prémélanges destinés à la préparation de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate, comprenant un polyol et un agent gonflant, l'agent gonflant comprenant une composition
5 conforme à l'invention, telle que définie plus haut.

Dans les prémélanges selon l'invention le polyol n'est pas critique et peut être tout polyol communément utilisé pour la fabrication de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate. Des exemples de polyols utilisables
10 dans les prémélanges selon l'invention sont les polyéthers polyols et les polyesters polyols. La proportion optimum d'agent gonflant par rapport au polyol dans les prémélanges va dépendre de divers paramètres, notamment le type de mousse à préparer et la nature du
15 polyol. Elle peut être déterminée facilement dans chaque cas particulier. En pratique, on utilise généralement, dans les prémélanges selon l'invention, de 1 à 50 parties en poids de la composition selon l'invention pour 100 parties en poids de polyol.

20 Les prémélanges selon l'invention peuvent n'être constitués que du polyol et de la composition selon l'invention. En variante, ils peuvent contenir un ou plusieurs autres agents gonflants. En règle général, ils comprennent souvent des surfactants, des catalyseurs, des
25 agents retardateurs de flamme et éventuellement d'autres additifs utilisés habituellement pour préparer des mousses de polyuréthane.

Les prémélanges selon l'invention se sont avérés particulièrement stables au stockage. Ils conviennent
30 bien pour la fabrication de mousses de polyuréthane rigides.

L'invention concerne également des mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate obtenues par mise en oeuvre d'une composition conforme à l'invention ou d'un
35 prémélange conforme à l'invention, tels que définis plus haut.

Les exemples qui suivent servent à illustrer l'invention. Parmi ces exemples, les exemples 1R, 2R et 3R sont des exemples de référence, non conformes à l'invention. Les exemples 4, 5 et 6 sont conformes à l'invention.

Exemple 1R (de référence)

On a préparé un prémélange pour la fabrication d'une mousse de polyuréthane, en mélangeant (quantités pondérales) :

- 10 - 70 parties de polyol IXOL®B251 (SOLVAY),
- 130 parties de polyol aminé sur base sucrose CARADOL®585-8 (SHELL),
- 50 parties de trichloropropylphosphate,
- 2 parties de surfactant siliconé TEGOSTAB®B1048
- 15 (GOLDSCHMIDT),
- 2 parties d'eau
- 48 parties d'agent gonflant constitué de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b) et 0,1 % en poids d'alpha-méthylstyrène par rapport au poids du
- 20 HFA-141b,
- 2,4 parties de N,N-diméthyléthanolamine,
- 1,6 partie d'acétate de potassium KACEKAT®KCA (SOLVAY FLUOR UND DERIVATE).

Pour estimer la stabilité du prémélange au stockage, on a procédé à deux mesures successives.

Premièrement, immédiatement après sa préparation, on a mélangé la moitié de ce prémélange avec 147,7 parties de bis-(4-phénylisocyanate) de méthylène MDI®44V20 (BAYER) et on a caractérisé le profil de réactivité de ce

30 prémélange en mesurant 5 paramètres caractéristiques de la mousse de polyuréthane ainsi obtenue : le temps de crème, le temps de fil, le temps de montée, le temps hors colle et le temps de durcissement. Une définition de ces paramètres est accessible dans Encyclopedia of Polymer

35 Science and Engineering, Volume 3, 1985, pages 25 à 26.

L'autre moitié du prémélange a été stockée à 50 °C

en présence d'une éprouvette en acier doux. Après
30 jours de stockage à 50 °C, on a mélangé ce prémélange
vieilli avec 147,7 parties de bis-(4-phénylisocyanate) de
méthylène MDI®44V20 et on a caractérisé le profil de
5 réactivité de ce prémélange en mesurant les 5 paramètres
précités.

La stabilité du prémélange est estimée par la
variation des paramètres précités au cours du stockage,
le prémélange étant d'autant plus stable que cette
10 variation est petite.

Les résultats se trouvent au tableau I.

Exemple 2R (de référence)

Un prémélange identique au prémélange de l'exemple
1R a été préparé, sauf que l'agent gonflant a consisté en
15 un mélange de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b) et
de 0,1 % en poids d'amylène par rapport au poids du
HFA-141b.

La stabilité du prémélange a été évaluée comme à
l'exemple 1R, en comparant son profil de réactivité après
20 30 jours de stockage, à 50 °C et en présence d'une
éprouvette en acier doux, avec son profil de réactivité
initiale. Les résultats se trouvent au tableau I.

Exemple 3R (de référence)

Un prémélange identique au prémélange de l'exemple
25 1R a été préparé, sauf que l'agent gonflant a consisté en
un mélange de 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b) et
de 0,01 % en poids de méthanol par rapport au poids du
HFA-141b.

La stabilité du prémélange a été évaluée comme à
30 l'exemple 1R, en comparant son profil de réactivité après
30 jours de stockage, à 50 °C et en présence d'une
éprouvette en acier doux, avec son profil de réactivité
initiale. Les résultats se trouvent au tableau I.

Exemple 4 (conforme à l'invention)

35 Un prémélange identique au prémélange de l'exemple
1R a été préparé, sauf que l'on a utilisé pour l'agent

gonflant une composition conforme à l'invention, comprenant du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b), 0,05 % en poids d'alpha-méthylstyrène et 0,05 % en poids d'amylène par rapport au poids du HFA-141b.

5 La stabilité du prémélange a été évaluée comme à l'exemple 1R, en comparant son profil de réactivité après 30 jours de stockage, à 50 °C et en présence d'une éprouvette en acier doux, avec son profil de réactivité initiale. Les résultats se trouvent au tableau I.

10 Exemple 5 (conforme à l'invention)

Un prémélange identique au prémélange de l'exemple 1R a été préparé, sauf que l'on a utilisé pour l'agent gonflant une composition conforme à l'invention, comprenant du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b),
15 0,1 % en poids d'alpha-méthylstyrène et 0,01 % en poids de méthanol par rapport au poids du HFA-141b.

La stabilité du prémélange a été évaluée comme à l'exemple 1R, en comparant son profil de réactivité après 30 jours de stockage, à 50 °C et en présence d'une
20 éprouvette en acier doux, avec son profil de réactivité initiale. Les résultats se trouvent au tableau I.

Exemple 6 (conforme à l'invention)

Un prémélange identique au prémélange de l'exemple 1R a été préparé, sauf que l'on a utilisé pour l'agent
25 gonflant une composition conforme à l'invention, comprenant du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane (HFA-141b), 0,1 % en poids d'alpha-méthylstyrène, 0,005 % en poids d'amylène et 0,01 % en poids de méthanol par rapport au poids du HFA-141b.

30 La stabilité du prémélange a été évaluée comme à l'exemple 1R, en comparant son profil de réactivité après 30 jours de stockage, à 50 °C et en présence d'une éprouvette en acier doux, avec son profil de réactivité initiale. Les résultats se trouvent au tableau I.

TABLEAU I

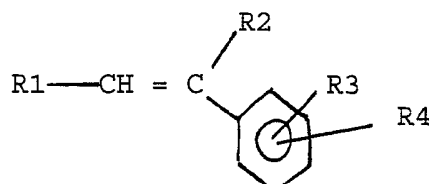
		Exemples					
		1R	2R	3R	4	5	6
T de crème (s)	initiale	22	25	25	24	23	24
	après 30 jours	32	31	34	32	30	27
	variation (%) *	45	24	36	33	30	13
T de fil (s)	initiale	66	71	68	70	68	65
	après 30 jours	98	97	100	98	92	77
	variation (%)	48	37	47	40	35	18
T hors colle (s)	initiale	98	102	105	110	102	98
	après 30 jours	150	150	165	150	140	112
	variation (%)	53	47	57	36	37	14
T de montée (s)	initiale	110	110	110	110	110	110
	après 30 jours	140	140	150	140	130	135
	variation (%)	27	27	36	27	18	23
T de durcissement (min)	initiale	4	4	4	4,5	4	4
	après 30 jours	6,5	6,5	7	6,5	6	5
	variation (%)	63	63	75	44	50	25

* variation = [(T après 30 jrs - T initiale)/T initiale] x 100

Les résultats dans ce tableau montrent que les
prémélanges conformes à l'invention, des exemples 4, 5 et
6, sont plus stables au stockage que les prémélanges des
exemples de comparaison 1R, 2R et 3R. Ces résultats sont
5 particulièrement visibles pour ce qui concerne le temps
hors colle et le temps de durcissement.

R E V E N D I C A T I O N S

1 - Compositions comprenant du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane et un dérivé styrénique répondant à la formule générale



où R1, R2, R3, R4 représentent, indépendamment, un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle contenant de 1 à 3 atomes de carbone, caractérisées en ce qu'elles comprennent un co-stabilisant choisi parmi les alcools contenant moins que 3 fonctions hydroxyle et les alcènes non fonctionnalisés.

2 - Compositions selon la revendication 1, caractérisées en ce que le co-stabilisant comprend au moins un alcool contenant moins que 3 fonctions hydroxyle et au moins un alcène non fonctionnalisé.

3 - Compositions selon la revendication 1 ou 2, caractérisées en ce que le dérivé styrénique est sélectionné parmi ceux dans lesquels R1, R3 et R4 représentent un atome d'hydrogène.

4 - Compositions selon la revendication 3, caractérisées en ce que le dérivé styrénique est l'alpha-méthylstyrène.

5 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisées en ce que la quantité de dérivé styrénique est de 0,01 à 1 % en poids par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

6 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisées en ce que le co-stabilisant comprend un alcool aliphatique contenant de 1 à 3 atomes

de carbone.

7 - Compositions selon la revendication 6, caractérisées en ce que l'alcool est le méthanol.

5 8 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisées en ce que l'alcène est sélectionné parmi le 2-méthyl-2-butène, le 2-méthyl-1-butène, le 3-méthyl-1-butène et leurs mélanges.

10 9 - Compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisées en ce qu'elles comprennent le co-stabilisant en une quantité pondérale de 0,0001 à 10 % par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

15 10 - Compositions selon la revendication 9, caractérisées en ce qu'elles comprennent le co-stabilisant en une quantité pondérale de 0,001 à 1 % par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

20 11 - Compositions selon la revendication 10, caractérisées en ce que dans le cas où le co-stabilisant comprend un alcool, la quantité pondérale en alcool ne dépasse pas 0,1 % par rapport au poids du 1,1-dichloro-1-fluoroéthane.

12 - Utilisation des compositions selon l'une quelconque des revendications 1 à 11 comme agent gonflant pour la préparation de mousses polymériques.

25 13 - Utilisation selon la revendication 12, appliquée aux mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate.

30 14 - Prémélanges destinés à la préparation de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate comprenant un polyol et un agent gonflant, caractérisés en ce que l'agent gonflant comprend une composition conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 11.

- 14 -

15 - Mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate obtenues par mise en oeuvre d'un agent gonflant comprenant une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11.

- 5 16 - Mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate obtenues par mise en oeuvre d'un prémélange selon la revendication 14.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2
de la loi belge sur les brevets d'invention
du 28 mars 1984

Numero de la demande
nationale

BO 4881
BE 9301470

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.5)
D,Y	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 111, no. 19, 6 Novembre 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 173592, WATANABE N ET AL 'Stabilization of lower chlorofluoroalkanes containing at least one hydrogen atom' * abrégé * & JP-A-8 950 829 (ASAHI GLASS CO., LTD.;JAPAN) 27 Février 1989 ---	1-8	C07C17/42 C07C19/08
D,Y	EP-A-0 539 719 (ELF ATOCHEM NORTH AMERICA, INC.) * revendications *	1-8	
D,Y	EP-A-0 559 264 (SOLVAY SOCIÉTÉ ANONYME) * page 2, ligne 55 - page 3, ligne 55; revendications *	1-8	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
			C07C
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
14 Septembre 1994		Bonnevalle, E	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire			
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant			

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

BO 4881
BE 9301470

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

14-09-1994

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP-A-8950829		AUCUN	
EP-A-0539719	05-05-93	CA-A- 2077605 JP-A- 5213796	10-04-93 24-08-93
EP-A-0559264	08-09-93	JP-A- 6009448	18-01-94